

DERWENT-ACC-NO: 1998-421431

DERWENT-WEEK: 199904

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for diesel engine exhaust gas purification -
uses several layers of catalytic components from zeolite,
iron oxide, zirconia, cerias with different composition
between mutually adjoining layers on ceramic or metal
carrier

PATENT-ASSIGNEE: HINO MOTORS LTD[HINM]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0340873 (December 20, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10174878 A	June 30, 1998	N/A	003	B01J 029/072

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10174878A	N/A	1996JP-0340873	December 20, 1996

INT-CL (IPC): B01D053/94, B01J021/06, B01J023/06, B01J023/10,
B01J023/745, B01J029/072, B01J029/40, F01N003/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10174878A

BASIC-ABSTRACT:

The catalyst consists of one or more catalyst layers containing several catalytic components selected from among a group which includes zeolite, iron oxide, zirconia, cerias and mixed. The catalyst layers are made to adhere on the surface of a fire-proof ceramic carrier or a metal carrier. The catalytic components of the catalyst layers which adjoins each other after adherence is made to differ in several cases.

USE - The catalyst is used for diesel engine exhaust gas purification.

ADVANTAGE - The catalyst demonstrates high purification catalytic activity especially in low temperature region as against other catalyst and corresponds easily to exhaust gas purification under various service conditions.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CATALYST DIESEL ENGINE EXHAUST GAS PURIFICATION LAYER CATALYST
COMPONENT ZEOLITE IRON OXIDE ZIRCONIA COMPOSITION MUTUAL ADJOIN
LAYER CERAMIC METAL CARRY

DERWENT-CLASS: H06 J04 Q51

CPI-CODES: H06-C03; J04-E04; N02-A; N03-B; N06-B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1506S; 1508S ; 1521S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-126660

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-329075

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-174878

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
B 0 1 J 29/072	Z A B	B 0 1 J 29/072 Z A B A
B 0 1 D 53/94		21/06 A
B 0 1 J 21/06		23/06 A
23/06		23/10 A
23/10		29/40 A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 3 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-340873	(71) 出願人	000005463 日野自動車工業株式会社 東京都日野市日野台3丁目1番地1
(22) 出願日	平成8年(1996)12月20日	(72) 発明者	細谷 満 東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野 自動車工業株式会社日野工場内
		(72) 発明者	茂木 浩伸 東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野 自動車工業株式会社日野工場内
		(72) 発明者	桐沢 道明 東京都日野市日野台3丁目1番地1 日野 自動車工業株式会社日野工場内
		(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 ディーゼルエンジン排気浄化用触媒の触媒活性ピーク温度を従来の同種触媒よりも低温側へシフトし種々運転条件下での排気浄化に対応できるようにすること。

【解決手段】 耐火性セラミックス担体表面上にゼオライト、酸化鉄、ジルコニア、セリア及びこれらの混合物からなる群より選択される触媒成分を含む触媒層を1以上被着してなり、被着触媒層が複数の場合には相隣れる触媒層での触媒成分が異なるものであることを特徴とするディーゼルエンジン排気浄化用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性セラミックス担体又は金属担体表面上にゼオライト、酸化鉄、ジルコニア、セリア及びこれらの混合物からなる群より選択される触媒成分を含む触媒層を1以上被着してなり、被着触媒層が複数の場合には相隣れる触媒層での触媒成分が異なるものであることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 耐火性セラミックス担体又は金属担体がハニカム構造である請求項1の触媒。

【請求項3】 耐火性セラミックスがコーージェライト、アルミナ、或いは他の金属酸化物である請求項1または2の触媒。

【請求項4】 被着触媒層の数は1～3である請求項1～3のいずれかの触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はディーゼルエンジン排ガス浄化用の触媒に関し、さらに詳しくは従来の同種触媒よりも低温度において排ガス浄化触媒活性を発揮し始める新規なディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】代表的な内燃機関の一つであるディーゼルエンジン、殊に自動車用ディーゼルエンジンの排ガスの浄化処理は、現在までのところ大きな比表面積を有する触媒担体、典型的にはハニカム構造に成形されたコーージェライトの如き耐火性セラミックス単体の表面上に単層状態に触媒成分を担持したものを、エンジンの排気マニホールドの下流側とマフラーの上流側との間の排気管中に設けた触媒収納部に装入し、接触処理するのが一般的である。従来の単層状態の触媒層において使用された触媒成分はPt-A1₂O₃、Pd-A1₂O₃、Pt-A1₂O₃-CeO₂等が代表的なものである。しかしながら、従来の触媒は、それらの活性ピーク温度がほぼ300℃またはそれ以上であり、例えば約180～230℃程度の比較的低温の排ガス中のパティキュレートやHC、白煙等を酸化燃焼して除去する能力に関し満足すべきものでない。さらには従来のPt-A1₂O₃系やPd-A1₂O₃系の触媒は、燃料中に含まれる硫黄分を酸化して硫酸を生成させ、これが排ガス中のパティキュレートを増加させるという問題も生じさせる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のPt-A1₂O₃系やPd-A1₂O₃系の単層被着触媒により達成できない低温度域活性を発揮し、かつ燃料由来の硫黄分の硫酸への酸化を低減させうるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして本発明者等は、

従来の触媒成分であるPt-A1₂O₃系やPd-A1₂O₃系のものに代る低温度域での排気の浄化に有効な酸化触媒成分の探究及びそれを用いての排気浄化触媒の構成のための研究及び実験を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明は、耐火性セラミックス担体表面上にゼオライト、酸化鉄、ジルコニア、セリア及びこれらの混合物からなる群より選択される触媒成分を含む触媒層を1以上被着してなり、被着触媒層が複数の場合には相隣れる触媒層での触媒成分が異なるものであることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒を提供する。

【0006】触媒層の数は1～2層であり、場合により3層以上とする。

【0007】耐火性セラミックス担体は、被処理ガス流の流動を可及的に妨げない形状寸法であるべきであり、また触媒を被着するための大きな比表面積を有するべきである。担体としてはコルゲート積重体のようなものもあるが、気体の流動抵抗が小さい押出成形された平行多管式のハニカム構造であるのが最も好ましく、多数の透孔の内壁面は広い合計面積を呈する。

【0008】耐火性セラミックス担体としては、急熱急冷に対する抵抗性が大きい材料、例えば熱膨張係数が1.0～1.5×10⁻⁶/℃のように非常に小さいコーージェライト（主結晶相がMgO・2Al₂O₃・5SiO₂）から成形されたものが、本発明の目的のためには、好ましい。

【0009】本発明の開発段階において、種々の化合物（主に無機酸化物）について酸化触媒特性を実験し検討したが、ゼオライト（例えばZSM-5）、ジルコニア（ZrO₂）、セリア（CeO₂）、酸化鉄（Fe₂O₃）が本発明の対象とする排ガス浄化用途に適していることが確認された。

【0010】例えば、コーージェライトのハニカム担体を、上記それぞれの酸化物の微粉末、バインダー及び水からなるスラリーに浸漬し、引き上げ、乾燥（約100℃×約10時間）及び焼成（約500℃×約3時間）して得た単層触媒被着担体について軽油燃焼温度を熱分析装置を用いて測定した。この測定ではα-アルミナで上記と同様に被着したハニカム担体を対照体として用いた。上記のそれぞれの単層触媒被着単体（本発明）に軽油をしみこませ、対照体（アルミナ被着担体）と可変温度設定式加熱炉内に吊して、燃焼ピーク温度を熱分析装置により測定した。その測定結果は下記の通りであった。

アルミナ（対照体）	220℃
セリア	150℃
ジルコニア	156℃
ゼオライト	172℃
酸化鉄	170℃

【0011】従って本発明において選択される各触媒成分が、対照体であるアルミナの軽油燃焼温度よりも約70～50℃程度低い温度で軽油を燃焼させることができることが判る。このような触媒活性ピーク温度は、実際のディーゼルエンジンの運転条件殊に始動時における排ガス浄化のために適切な温度である。

【0012】本発明の触媒層被着のためのスラリーで使用するバインダーは、例えばシリカゾル、アルミナゾル等が好適である。スラリーの粘度は、スラリーが担体（ハニカム等）の細い透孔中へ容易に流入しうるものとすべきである。

【0013】被着スラリーの乾燥条件は担体の形状及び寸法により左右されるが約100～110℃で3～10時間程度であり、焼成条件は、約400～600℃で約2～4時間程度である。スラリー中の触媒成分の粒度は一般的には0.1～10μm程度である。また被着触媒層の厚さは、1層につきほぼ50～100μm程度である。

【0014】〈実施例〉ZrO₂、ZSM-5またはCeO₂（60重量部）、バインダーとしてのシリカゾル（7重量部）及び水（60重量部）からなる混合物をミキサー中で攪拌混合して均質な水性スラリーを得た。

【0015】このスラリー中にコーゼライトからなる

ハニカム構造の担体を浸漬し、引き上げ、乾燥し（105℃×9時間）、次いで500℃で3時間焼成し、厚さ60～90μmの触媒層をコーゼライト担体上に形成した。

【0016】対照体（比較例）としてα-Al₂O₃を用いて上記の操作によりコーゼライト担体上にα-Al₂O₃層を被着させた。

【0017】これらのハニカム触媒をディーゼルエンジンのエキゾーストマニホールドとマフラーとの間のエキゾーストパイプ中の触媒収納部に配置し、エンジン始動時（低温時）における白煙の発生状況を観測した。結果は対照体（α-Al₂O₃）の場合を100として下記のように低減した。

対照体	100
ZrO ₂	57
ZSM-5	62
CeO ₂	68

【0018】上記の操作をやや改変しCeO₂被着層の上にさらにZrO₂被着層を設けたハニカム担体は同じエンジン実用試験で白煙発生度52を示した。

【0019】上記の各担体はエンジンの高温運転時にも良好な浄化作用を示した。また連続試験（促進試験）で満足すべき触媒寿命を示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

B01J 23/745

29/40

F01N 3/28

301

FI

F01N 3/28

B01D 53/36

B01J 23/74

301P

104Z

301A